



UNIVERSITAT DE
BARCELONA



Producción de hidrógeno mediante reformado de biogás con plasma – catálisis

Autor: Diego Roberto Ledesma Ruiz

Tutor: Cristian Fàbrega Gallego

Directores: Jordi Guilera Sala

Martí Biset Peiró

Curs acadèmic: 2020 - 2021

Màster en Energies Renovables i
Sostenibilitat Energètica

Agradecimiento

Mi más sincero agradecimiento a Jordi Guilera y Martí Biset, por la oportunidad de trabajar en vuestra idea, el apoyo constante y los conocimientos adquiridos durante el tiempo compartido.

A Cristian Fàbrega, por la dedicación en las materias impartidas, por compartir la convocatoria y estar pendiente del aprendizaje logrado.

A Brandenburgische Technische Universität Cottbus-Senftenberg y Miriam González Castaño, por el apoyo brindado en la síntesis de catalizadores.

A Nora T. Puppi Contreras, por la oportunidad, la confianza y el amor compartido.

A Nyema Touray Kijera, por ser una amiga incondicional, por preguntar todos los días sobre el avance de esta redacción, los ánimos y por estar allí cuando se necesita un buen amigo.

Un especial agradecimiento a Dana S. Ruiz Cassareto, mi madre, sin ella no hubiese existido, por ser confidente, amiga y la persona a quien le debo la libertad que creo tener. Te amo mamá.

Resumen

El almacenamiento de energía eléctrica a gran escala representa un reto para la tecnología, se plantea la producción y uso de hidrógeno como una posible solución. En consecuencia a los objetivos planteados por la Unión Europea de cara al cambio climático, así como el interés global por disminuir las emisiones gases de efecto invernadero, surge la necesidad de investigar en métodos de producción de hidrógeno basados en aprovechamiento de fuentes de energías renovables.

En este trabajo se ha llevado a cabo un estudio en reformado seco de metano (DRM) para producción de hidrógeno mediante plasma – catálisis, utilizando un reactor de tipo descarga de barrera dieléctrica (DBD). Los experimentos fueron realizados en el rango de 10 – 30 W de potencia aplicada a presión atmosférica y temperatura ambiente. Se ha analizado los resultados para experimentos sin uso de catalizador y utilizando 5 catalizadores Cu10, Cu10Mn5, Cu10Ce5, Cu10Fe5 y Cu10Ni5, todos soportados en alúmina (Al_2O_3). Los flujos de ingreso nominales fueron de 50 mL/min, compuesto por metano y dióxido de carbono en relación molar 1:1. Los parámetros de seguimiento de la reacción fueron conversión de CH_4 y CO_2 , selectividad de H_2 , CO y C_2H_6 , eficiencia energética y balance de carbono.

La mayor conversión de CH_4 fue de 21,3% y se logró a 30 W de potencia de plasma para el catalizador de Cu – Ce. A la misma potencia, la mayor selectividad para hidrógeno fue de 30,3% para el catalizador de Cu – Ni. La máxima eficiencia energética fue de 0,165 mmol/kJ a 30 W de potencia de plasma para catalizador de Cu, este valor es ligeramente superior al reportado por otros estudios. La diferencia entre los resultados obtenidos utilizando catalizadores y sin uso de catalizador no fue amplia, se evidencio un aumento de la conversión de CH_4 de hasta 2% y de conversión de CO_2 de hasta 3,6%.

A pesar de no ser uno de los productos esperados C_2H_6 , se identificó un 2% de concentración a 30W de potencia utilizando el catalizador Cu – Mn, valores relativamente inferiores (1,99%) se obtuvieron utilizando catalizador de Cu y sin catalizador. Esto puede abrir una nueva vía de investigación debido al interés industrial del etano.

Índice

Agradecimiento	I
Resumen.....	II
1. Introducción	1
1.1. Biogás	2
1.1.1. Tipos y composición	2
1.1.2. Vías de producción de hidrógeno a partir de biogás	2
1.2. Métodos actuales de producción de hidrógeno	3
1.2.1. A partir de gas natural.....	3
1.2.2. A partir de agua	5
1.2.3. Otros procesos para obtención de hidrógeno	7
1.3. Reacción reformado seco de metano	9
1.4. Tecnología de plasma.....	10
2. Objetivos	12
2.1. Objetivos específicos.....	12
3. Método Experimental	13
3.1. Síntesis de catalizadores	13
3.2. Caracterización de catalizadores.....	13
3.3. Configuración del reactor.....	14
3.4. Procedimiento experimental	15
3.5. Método Lissajous	17
4. Resultados y Discusiones	18
4.1. Caracterización de catalizadores.....	18
4.2. Reformado seco de metano – Plasma catálisis	19
4.2.1. Conversión.....	19
4.2.2. Selectividad de productos	21
4.2.3. Balance de carbono	23
4.2.4. Eficiencia energética	24
5. Conclusiones	25
6. Recomendaciones	26
7. Abstrac	26
8. Referencias Bibliográficas	27
Anexo A: Resultados de experimentos	30

1. Introducción

La transición energética hacia el aprovechamiento mayoritario de fuentes de energías renovables con la finalidad de reducir las emisiones de gases de efecto invernadero (GEI), plantea políticas y repercusiones de interés global. Los objetivos planteados por la Unión Europea hacia el año 2030 incluyen la reducción de emisiones de GEI al menos 40% en comparación con 1990, 32% de participación de energías renovables en el consumo final de la energía y 32,5% de eficiencia energética, esta última expresada en reducción de consumo de energía primaria o final [1][2][3].

El hidrógeno fue identificado, hace muchas décadas, como una solución potencial para disponer de combustibles limpios. Se prevé que durante la segunda mitad del siglo XXI su consumo superará al carbón y derivados del petróleo [4]. El avance de las tecnologías para su producción y uso, aumentan el interés por este elemento. A pesar de no tener una participación importante en el sector de generación energía eléctrica, existen muchos proyectos donde se presenta su producción y posterior uso en pilas de combustible como un método de almacenamiento de electricidad en centrales de generación mediante recursos impredecibles, principalmente eólica.

Según la Agencia Internacional de Energía Renovable (IRENA), alrededor del 95% de la producción global hidrógeno es a partir de gas natural y carbón, el otro 5% como subproducto de producción de cloro mediante electrólisis [5]. En la Figura 1 podemos observar la demanda anual por usos de hidrógeno desde 1980 hasta 2018, tienen mayor representación los usos en refinamiento y amoníaco, estos requieren hidrógeno puro [6].

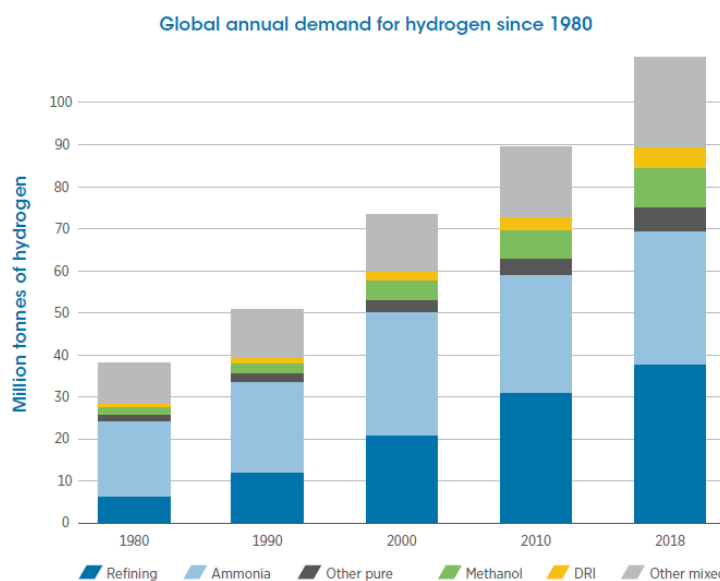


Figura 1: Tendencia en el uso de hidrógeno, 1980 - 2018. Fuente: IEA, 2019

1.1. Biogás

El biogás es una mezcla de metano (CH_4), dióxido de carbono (CO_2) y pequeñas cantidades de otros gases, producido mediante descomposición de materia orgánica en ambiente libre de oxígeno, a este proceso se le denomina descomposición anaeróbica [7].

El biogás es considerado un biocombustible con emisiones neutras de CO_2 , debido a sus fuentes tales como biomasa, que previamente a capturado CO_2 o residuos. Se puede utilizar directamente para producción de energía térmica y generación de energía eléctrica. También permite obtener biometano previa separación de los otros gases que lo componen, esto permite su inyección a la red de gas y uso en motores cuando la concentración, siempre que la concentración final de metano sea mayor a 97% [8].

1.1.1. Tipos y composición

El proceso de descomposición anaeróbica para producción de biogás puede ser mesofílica o termofílica, la diferencia es la temperatura de proceso siendo 35 °C y 55 °C respectivamente, se aplica a los siguientes:

- Lodos de planta de tratamiento de aguas residuales: esta aplicación esta difundida en muchos países. El producto usualmente contiene 55 – 65 % de metano, 35 – 45 % de dióxido de carbono y menos de 1% de nitrógeno.
- Vertederos: es posible su uso gracias al flujo de ingreso de materia, produce biogás rico en metano y en muchos países se genera energía eléctrica con el gas producido en vertederos. El producto contiene aproximadamente 45 – 55 % de metano, 30 – 40 % de dióxido de carbono y de 5 – 15% de nitrógeno.
- Residuos orgánicos: aplicable a agricultura, ganadería y, en general, a las industrias con residuos orgánicos. El producto usualmente contiene 60 – 70 % de metano, 30 – 40% de dióxido de carbono y menos de 1 % de nitrógeno.

El biogás producido puede contener trazas de ácido sulfhídrico (H_2S), compuesto halogenados principalmente en biogás de vertedero, compuestos orgánicos volátiles (VOC's) y amoníaco (NH_3) normalmente en biogás de lodos y residuos orgánicos [8] [9].

1.1.2. Vías de producción de hidrógeno a partir de biogás

Los métodos de producción de hidrógeno a partir de biogás son:

- Vía syngas, en la Figura 2 se muestran los pasos principales del proceso.

- Vía reformado seco de metano (DRM), con CO_2 . La estequiometría de la reacción química es $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{H}_2 + 2\text{CO}$.
- Reformado doble de metano, con una mezcla de CO_2 y H_2O .
- Reformado triple de metano (TRM), con una mezcla de CO_2 , H_2O y O_2 .

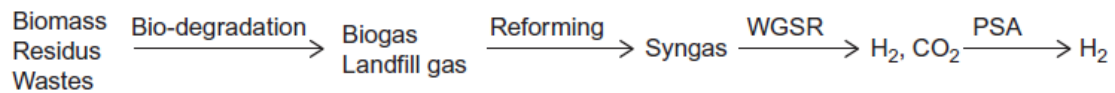


Figura 2: Pasos principales para la producción de hidrógeno vía syngas. Fuente: [9]

1.2. Métodos actuales de producción de hidrógeno

Como se mencionó antes, la producción de hidrógeno está dominada por el gas natural, siendo esta una fuente que representa aproximadamente el 95 % de la producción global. En las siguientes líneas se enumeran algunos métodos de producción y sus procesos principales.

1.2.1. A partir de gas natural

La ventaja de esta fuente es la concentración de metano que posee siendo en media mayor a 80 %. El metano es el hidrocarburo con mayor relación hidrógeno – carbono, por lo que se entiende que su aprovechamiento producirá mayor cantidad de hidrógeno que el uso de otras moléculas. Entre las rutas de aprovechamiento se destacan las siguientes.

1.2.1.1. Reformado

Se basa en la descomposición de la molécula CH_4 teniendo como producto H_2 , CO y CO_2 . Este proceso requiere temperaturas altas (700 – 1100 °C), presencia de catalizador y presencia un agente oxidante [10]. La mezcla de hidrógeno y dióxido de carbono es denominada gas de síntesis o syngas, la separación de la mezcla se logra mediante adsorción por oscilación de presión (PSA), el CO_2 separado puede ser capturado, almacenado y utilizado. Según el agente oxidante utilizado podemos distinguir 3 tipos:

- Reformado con vapor, conocido en inglés como steam methane reforming (SMR). La reacción química es $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$, este proceso es altamente endotérmico y la entalpía de reacción es $\Delta H = +246 \text{ kJ/mol}$, se lleva a cabo a temperaturas de 750 – 800 °C. Se acompaña de la reacción water gas shift (WGS) $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$, esta reacción es ligeramente exotérmica y tiene una entalpía de reacción $\Delta H = -41 \text{ kJ/mol}$, este proceso se realiza en dos etapas, a alta (HTS) 350 °C seguido de baja temperatura (LTS) entre 190 – 210 °C [11]. Este método de reformado tiene una eficiencia de 65 – 75 % [12]. Se pueden lograr conversiones de metano superiores 80 % a temperaturas de 700 °C y dependiendo de la relación molar $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$ [9].

- Reformado por oxidación parcial (POX), utiliza como agente oxidante el aire u oxígeno puro. La reacción es $2\text{CH}_4 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO} + 4\text{H}_2$, endotérmica con una entalpía de reacción $\Delta H = -71 \text{ kJ/mol}$. Este método requiere un catalizador suficientemente estable y que sea resistente a la formación de carbono [13].
- Reformado autotérmico (ATR), utiliza como agente oxidante aire y agua. La inyección de aire sirve para oxidar parte de las moléculas de metano para aportar parte de la energía requerida en la reacción de rotura de la molécula de metano. Este tipo de reformado reduce el consumo de energía térmica externa a la reacción [4].

En la Figura 3 podemos apreciar las 4 etapas principales de la producción de hidrógeno mediante proceso de reformado, estas no dependen del agente oxidante. La primera etapa comprende el proceso de desulfuración, la segunda etapa el reformado propiamente dicho, la tercera etapa corresponde a la reacción water gas shift para lograr un producto neto de H_2 y CO_2 y la etapa final es la separación de gases o purificación de hidrógeno.

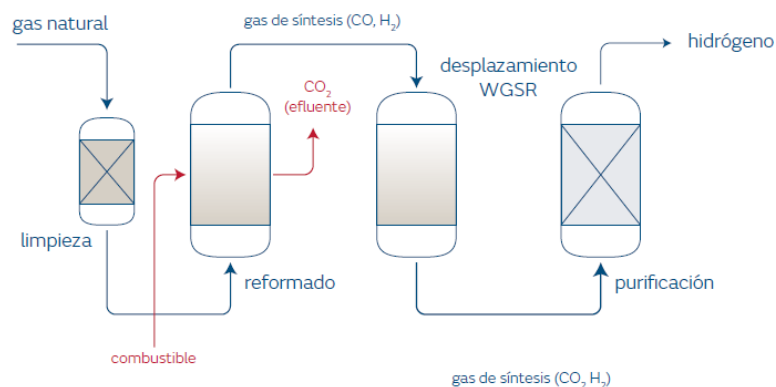


Figura 3: Producción de hidrógeno por reformado de gas natural. Fuente [4]

1.2.1.2. Pirólisis

Conocido también como craqueo térmico de metano, permite la descomposición de la molécula de metano para dar como producto carbón sólido e hidrógeno, no utiliza agentes oxidantes por lo cual no tenemos como productos CO y CO_2 . La obtención de carbón sólido es el mayor beneficio de este proceso, pero al mismo tiempo supone un reto tecnológico su eliminación del reactor. La reacción es $\text{CH}_4 \rightarrow \text{C}_{(s)} + 2\text{H}_2$ y tiene una entalpía de reacción $\Delta H = +75 \text{ kJ/mol}$ por lo cual es un proceso endotérmico [4]. Este método de producción se encuentra aún en fase de desarrollo e investigación.

1.2.2. A partir de agua

1.2.2.1. Electrólisis

Es un proceso para separar la molécula de agua (H_2O) en hidrógeno y oxígeno, utiliza un electrolito líquido y dos electrodos, ánodo y cátodo. Se requiere de una fuente externa de electricidad para poder llevar a cabo el proceso. Las reacciones químicas son las siguientes:

- Disociación de agua: $H_2O_{(l)} \rightleftharpoons H_{(l)}^+ + OH_{(l)}^-$
- Reacción en cátodo: $2H_{(l)}^+ + 2e^- \rightarrow H_{2(g)} \uparrow$
- Reacción en ánodo: $4OH_{(l)}^- \rightarrow 2H_2O_{(l)} + O_{2(g)} + 4e^-$
- Reacción general: $2H_2O \rightleftharpoons 2H_{2(g)} \uparrow + O_{2(g)} \uparrow$

La reacción general tiene una entalpía de $\Delta H = +285 \text{ kJ/mol}$. La electrólisis es factible sobre un voltaje de celda $\sim 1.48 \text{ V}$ a 25°C [14].

La Figura 4 muestra las tecnologías de electrólisis con mayor desarrollo comercial y madurez. Estas tecnologías se consideran convencionales y se clasifican por el agente iónico electrolito empleado en la celda, tienen diferentes temperaturas de operación.

- Electrolizadores alcalinos (AEC), el electrolito está compuesto en 20 – 40 % de hidróxido de potasio (KOH) debido a mayor conductividad que hidróxido de sodio (NaOH). También emplea un separador de diafragma microporoso, los poros tienen un tamaño inferior a $1 \mu\text{m}$, este separador conduce únicamente anión hidróxido (OH^-) [14]. Debido a las características del electrolito, esta tecnología responde lentamente a la entrada de energía, lo que limita la eficiencia de la reacción electroquímica, produce baja densidad de corriente y, por ende, tiene bajas producciones en comparación con otras tecnologías [15]. Como ventaja tiene un menor coste de inversión (750 €/kW) y menor degradación por unidad de tiempo de operación (0,13 %/1000h).
- Electrolizador de membrana de intercambio de protones (PEM), la membrana utilizada tiene alta conductividad de hidrón (H^+), baja permeabilidad para gases y menor grosor (20 – 300 μm) [14]. Esta tecnología presenta electrolizadores más compactos, mayor eficiencia de celda, capacidad de proporcionar hidrógeno comprimido, alta densidad de corriente, arranque rápido y operación altamente flexible [15]. Las desventajas en comparación con los electrolizadores AEC son el coste de inversión (1200 – 2000 €/kW) y mayor degradación por unidad de tiempo (0,13 %/1000h).
- Electrolizador de estado sólido o de alta temperatura (SOEC), utiliza una membrana cerámica, comúnmente es nickel–yttria stabilized zirconia (Ni – YSZ) dopado con oxido

de cerio (CeO_2), la cual conduce ion superóxido (O_2^-) [16]. Pueden trabajar de modo reversible, tanto como electrolizador (SOEC) como en modo pila de combustible (SOFC), operan a alta eficiencia energética.

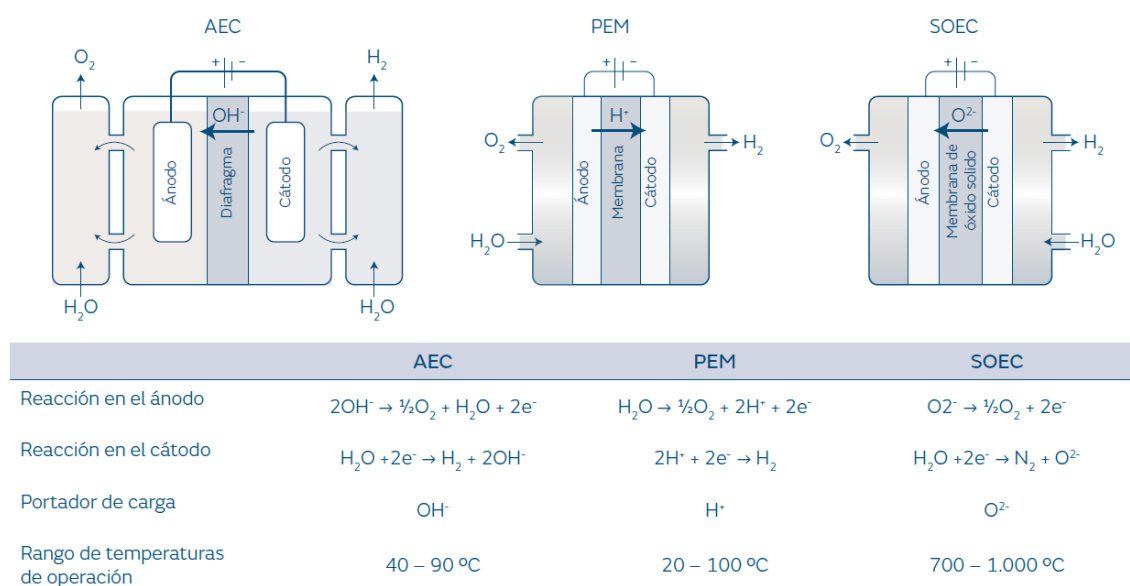


Figura 4: Esquema de funcionamiento y reacciones en diferentes electrolizadores. Fuente [4]

1.2.2.2. Proceso basado en interacción de fotones

Conocido como photoelectrochemical electrólisis de agua, se logra mediante pares de electrón – hueco, estos se generan mediante la iluminación de un fotocatalizador semiconductor en los electrodos [14]. El factor clave en esta tecnología es el bandgap o banda prohibida entre la banda de conducción (CB) y la banda de valencia (VB), el material semiconductor debe tener alto coeficiente de absorción óptica y baja probabilidad de recombinación de los pares electrón – hueco. La Figura 5 muestra el esquema de un electrolizador fotoelectroquímico. Esta tecnología se encuentra aún en desarrollo. Las reacciones químicas son las siguientes:

- Reacción de oxidación anódica: $2\text{H}_2\text{O} + 4h\nu_{VB} \rightarrow 4\text{H}^+ + \text{O}_2$
- Reacción de reducción catódica: $4\text{H}^+ + 4e_{CB} \rightarrow 2\text{H}_2$
- Reacción general: $4h\nu + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \text{O}_2$

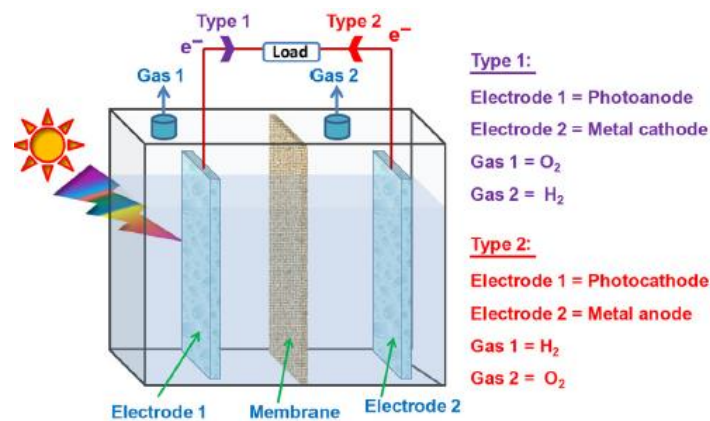


Figura 5: Esquema de un sistema PEC con único fotoelectrodo. Fuente [14]

1.2.3. Otros procesos para obtención de hidrógeno

Estos procesos son menos representativos en cuanto a la producción mundial de hidrógeno. Se presenta la gasificación, de biomasa o de recursos fósiles, y el reformado seco de biogás.

1.2.3.1. Gasificación

La gasificación es un proceso que convierte materia orgánica en gas de síntesis. El principio de operación consiste en mantener en contacto una fuente de hidrocarburos con oxígeno y/o agua. La cantidad de oxígeno debe estar en defecto para evitar la oxidación completa de carbón e hidrógeno, el oxígeno debe ser de alta pureza. Este proceso tiene lugar a altas temperaturas, entre 1200 – 1400 °C, no requiere fuente externa de calor y puede tener lugar a presión atmosférica, empero, su rendimiento es directamente proporcional a la presión.

La gasificación de carbón es un proceso para obtener gas de síntesis y mediante separación hidrógeno, lo mismo se cumple para gasificación de biomasa. La diferencia entre la gasificación de la biomasa y la del carbón es la humedad que presenta la biomasa, se requiere humedad inferior al 35 %. La estequiometría simplificada de la reacción es $3C + O_2 + H_2O \rightarrow H_2 + 3CO$, este gas de síntesis se puede utilizar en un proceso Fischer – Tropsch para producir hidrocarburos de cadena superior o en un proceso WGS cuando se quiere producir hidrógeno. En la Figura 6 se muestra el esquema de proceso de la gasificación de carbón. Este proceso produce 19 tCO₂/tH₂, el doble que mediante SMR [4].

La gasificación de biomasa es un proceso aplicable a residuos agrícolas, aguas residuales, residuos orgánicos domésticos, material forestal y purines de animales. Debido a la heterogeneidad de la materia prima, es difícil postular una reacción estequiométrica exacta, una forma aproximada de la misma es $C_6H_{12}O_6 + O_2 + H_2O \rightarrow CO + CO_2 + H_2 + \text{otras especies}$. El proceso es mas complejo que el del carbón, una dificultad es la formación de alquitrán y cenizas durante el proceso. En la Figura 7 se presenta un esquema del proceso.

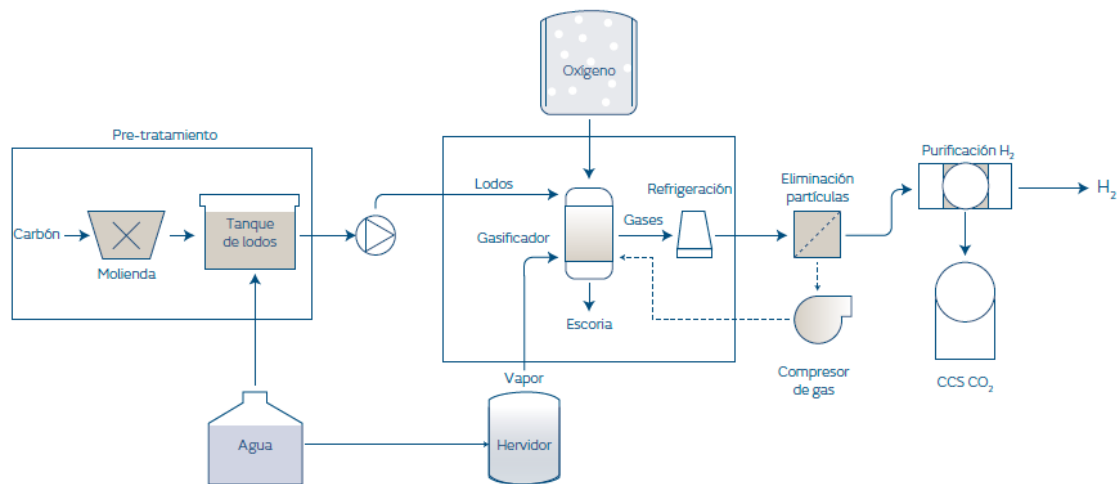


Figura 6: Proceso de gasificación de carbón. Fuente [4].

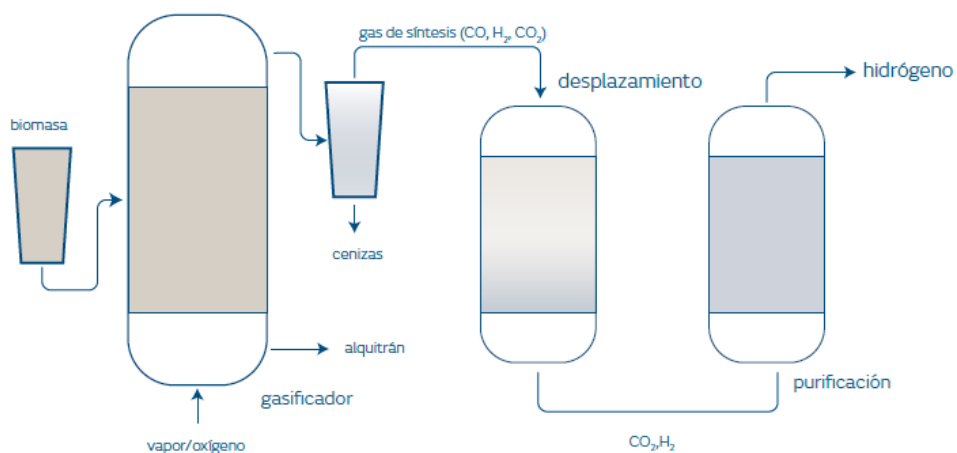


Figura 7: Proceso de gasificación de biomasa. [4]

1.2.3.2. Reformado seco de biogás

Este reformado logra convertir las moléculas de metano y dióxido de carbono en hidrógeno y monóxido de carbono, de forma directa mediante la aplicación de energía sin agente oxidante. La relación estequiométrica es $CH_4 + CO_2 \rightarrow 2CO + 2H_2$, es una reacción endotérmica cuya entalpía es $\Delta H = +247 \text{ kJ/mol}$ [9]. Las ventajas del uso de biogás se deben a que es una fuente de metano renovable y que tiene concentraciones importantes de ambos reactantes. Actualmente la tecnología con mayor desarrollo es el reformado térmico, tiene como desventaja el uso de fuente externa de calor y emisiones de CO₂, aunque puede utilizarse parte del biogás para obtener la energía térmica necesaria. Se encuentran en estudio otras tecnologías como la aplicación de plasma, se ha logrado conversiones de hasta 88 % de metano y 78 % de dióxido de carbono a potencia de 150 W, con catalizador LaNiO₃@SiO₂ y flujo ingreso de 40 mL/min a relación molar 1:1 de CH₄:CO₂. [17].

1.3. Reacción reformado seco de metano

El reformado de metano y dióxido de carbono para producir gas de síntesis es conocida como reformado seco de metano (DRM). El gas de síntesis producido se compone por una mezcla de hidrógeno y monóxido de carbono, tiene un valor importante en la industria química y se destaca su uso en síntesis de Fischer – Tropsch y síntesis de metanol [18].



Es un proceso altamente endotérmico, por lo que la vía de aplicación más difundida es mediante aportación de energía en forma de calor. Produce alta formación de carbón la cual se puede limitar a temperatura superior a 850 °C. La Figura 8 muestra el equilibrio termodinámico de la reacción de una mezcla equimolar de CH₄ y CO₂ a presión atmosférica, solo se representan las especies principales. Debido al comportamiento de la reacción, formación de carbón, conversiones y selectividad, debería llevarse a cabo a 850 °C. Presiones elevadas no son favorables para la reacción [9].

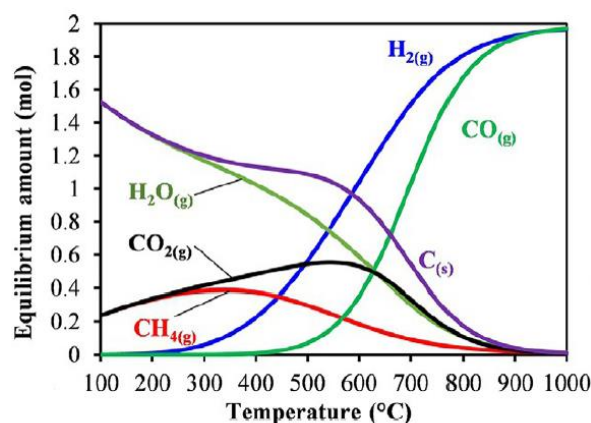


Figura 8: equilibrio termodinámico a presión atmosférica y mezcla equimolar de CH₄ y CO₂. Fuente [9]

Se requiere el uso de catalizadores para mejorar el proceso, el catalizador más utilizado a nivel industrial es níquel y los soportes más comunes son Al₂O₃, SiO₂, ZrO₂ y La₂O₃ [19].

Conocida la necesidad de una fuente externa de calor, se estudian otras tecnologías para realizar la reacción tales como plasma no térmico (NTP), cuando se utiliza esta tecnología en conjunto con catalizador se denomina plasma catálisis. Existen varios tipos de plasmas categorizados como NTP, pero el más utilizado en plasma catálisis es descarga de barrera dialéctica (DBD) [20].

Cuando existe una limitación de conversión de CO₂ en la reacción DRM, es posible que la formación de etano (C₂H₆) median reacción de acoplamiento no oxidativo.



1.4. Tecnología de plasma

El plasma es el cuarto estado de la materia, se caracteriza por ser un fluido, eléctricamente neutro, tiene partículas positivas y negativas no ligadas al átomo con alta energía cinética. Esto se puede lograr mediante calentamiento de materia, pero también se puede lograr mediante la aplicación de un potencial eléctrico entre dos electrodos.

Los plasmas se pueden dividir en dos categorías, dependiendo de la temperatura de sus constituyentes; plasma térmico i plasma no térmico. En el plasma térmico, los electrones y las partículas pesadas están en equilibrio térmico, tienen la misma temperatura. En esta categoría encontraríamos los plasmas de fusión. En el plasma no térmico, también conocido como plasma frío, los electrones y partículas pesadas no se encuentran en equilibrio térmico, los electrones tienen mayor temperatura mientras que las partículas pesadas suelen estar a temperatura ambiente [21]. Esta diferencia de temperatura hace que los plasmas no térmicos sean más eficientes en plasma-catálisis, debido a su alta eficiencia química. En estos plasmas, la energía es principalmente transferida a los electrones, que serán los encargados de generar nuevas especies o especies químicas muy reactivas.

El plasma tiene cuatro procesos elementales:

- Dispersión $e + A \rightarrow A + e$, es causada por una colisión elástica donde el electrón en colisión transfiere una pequeña fracción de su energía cinética al átomo o ion. Esto puede lograr que el electrón cambie su dirección de movimiento.
- Excitación $e + A \rightarrow A^* + e$, ocurre por una colisión inelástica entre un electrón con suficiente energía y un átomo o ion. Parte de la energía cinética del electrón es absorbida por un electrón de la capa interna del átomo o ion, esto provoca un salto de nivel de energía y el átomo o ion queda excitado. Los estados excitados suelen durar corto tiempo, al volver a su estado original emiten un fotón equivalente a la energía absorbida, a esto se le denomina de – excitación o relajación por emisión espontánea.
- Ionización $e + A \rightarrow A^+ + 2e$. Con una energía suficientemente alta, el electrón en colisión puede transferir suficiente energía a la energía interna del átomo o ion para liberar uno de los electrones unidos. El átomo o ion se convierte así en un estado de carga superior y se dice que está ionizado. Es a través del proceso de ionización que se producen nuevas partículas cargadas (electrones) en el plasma.
- Recombinación $e + A \rightarrow A + (h\nu)$. En este caso, el electrón que colisiona con el ion puede ser capturado y ocupa la vacante dentro del ion para cambiar su estado de carga a un nivel más bajo que antes. Se puede emitir un fotón cuando el electrón libera su exceso de energía.

Las tecnologías de generación de plasma se clasifican según su fuente eléctrica, tales como DC, AC, ARF, microondas y pulsed plasma discharges.

- Descarga eléctrica de corriente continua, existen tres tecnologías las cuales depende de la corriente aplicada.

Descarga de corona: utiliza un flujo de corriente de $10^{-7} - 10^{-5}$ A. Puede utilizar un solo electrodo, en esta configuración el comportamiento del plasma depende de la polaridad del cátodo. Necesita un campo eléctrico mayor a 30 kV/cm para generar electrones con energía suficiente para tener colisiones ionizantes.

Descarga luminosa, se conoce como glow discharge en inglés, es uno de los más utilizados a nivel industrial. Puede utilizar diferentes tipos de fuentes eléctricas, pero las propiedades básicas del plasma son similares. Utiliza flujo de corriente entre $10^{-5} - 1$ A. Su configuración clásica son dos electrodos en paralelo situados dentro de una cámara de vidrio cilíndrica con un gas a baja presión. La temperatura del electrón es de $1 - 2$ eV y la densidad de electrones en el rango $10^6 - 10^8 \text{ cm}^{-3}$ en el caso de utilizar una fuente eléctrica DC. Se debe tener en cuenta que puede suscitarse ablandamiento de cátodo.

Descarga de cátodo caliente: el principio de funcionamiento es el mismo que la tecnología de descarga luminosa. La diferencia entre estas tecnologías es que el cátodo es de tungsteno o puede acoplarse un filamento de tungsteno al cátodo, esto aumenta la cantidad de electrones emitidos.

- Descarga de corriente alterna, el comportamiento del plasma en esta tecnología está ligado a la frecuencia de operación. Se le conoce como descarga de radiofrecuencia, a frecuencias inferiores a 1kHz el comportamiento es similar a las tecnologías DC. Cuando opera sobre 1 MHz, se reduce la pérdida de electrones debido a que el campo alterno puede revertir la dirección de los electrones antes que entre en contacto con los electrodos, también se aumenta las colisiones de ionización debido a que los electrones se mantienen más tiempo en el plasma.
- Calentamiento de plasma por microondas, trabaja en espectro electromagnético a frecuencias $1 - 300$ GHz, puede generar una densidad de electrones $10^{10} - 10^{15} \text{ cm}^{-3}$. Los electrones pueden absorber directamente las ondas electromagnéticas y elevar su energía cinética. Dependiendo de las necesidades puede considerarse un inconveniente ya que esta tecnología calienta todos los electrones al mismo tiempo. Puede lograr una temperatura de electrón de hasta 10 eV.
- Pulsed plasma discharge, la temperatura de electrón lograda es inferior a 10 eV y la densidad de electrones inferior a 10^{15} cm^{-3} , pero es posible tener valores superiores. Esto

se logra mediante el uso de un capacitor para almacenar la energía y descargar a través del gas para generar plasma. Puede generar una densidad de potencia de hasta 10^{18} W/m^3 con relativa facilidad.

- Descarga de barrera dieléctrica (DBD), utiliza una barrera dieléctrica entre los electrodos y el gas. Este método requiere una fuente de corriente alterna, debido principalmente a que la barrera dieléctrica solo permite el desplazamiento en una fracción de corriente directa y en una sola dirección. Debido a la cercanía de los electrodos, de no existir una barrera dieléctrica se formaría un arco eléctrico, dando lugar a plasma térmico [22]. Esta tecnología permite lograr altas temperaturas en electrones, hasta 30 eV y su densidad $10^{12} - 10^{15} \text{ cm}^{-3}$. La corriente es del orden 1 – 50 A [23]. Una de las características principales es capaz de trabajar a presión ambiente, en comparación con otras tecnologías. Además, permite el uso de catalizadores lo cual se denomina plasma – catálisis. De este modo, la utilización de este método es interesante en aplicaciones como la estudiada en el presente, debido a su alta eficiencia química, capacidad de trabajar a presión atmosférica y su facilidad de combinar con catalizadores (plasma-catálisis).

2. Objetivos

El presente trabajo tiene por objetivo general analizar la producción de hidrogeno mediante reformado de biogás con plasma – catálisis en un reactor DBD, en el rango de 10 W a 30 W de potencia de plasma.

2.1. Objetivos específicos

- Evaluar la conversión de conversión de CO_2 y CH_4 para cada experimento propuesto en el rango de potencia estudio.
- Identificar las especies producidas en las reacciones.
- Determinar la selectividad de los productos obtenidos.
- Comparar la eficiencia energética de los experimentos realizados con estudios realizados por terceros.
- Analizar la influencia de los catalizadores en la conversión del flujo de alimentación y selectividad de los productos.
- Identificar los catalizadores favorables para producción de hidrógeno.

3. Método Experimental

3.1. Síntesis de catalizadores

La síntesis de catalizadores fue realizada, en colaboración, por Brandenburgische Technische Universität Cottbus-Senftenberg. Los catalizadores se prepararon por el método impregnación húmeda incipiente. La composición se presenta en la Tabla 1.

Tabla 1: Composición de catalizadores utilizados

Soporte	Catalizador	Promotor	Abreviatura
90% Al ₂ O ₃	10% Cu	-	Cu
85% Al ₂ O ₃	10% Cu	5% Mn	Cu – Mn
85% Al ₂ O ₃	10% Cu	5% Ce	Cu – Ce
85% Al ₂ O ₃	10% Cu	5% Fe	Cu – Fe
85% Al ₂ O ₃	10% Cu	5% Ni	Cu – Ni

El procedimiento de preparación fue similar al descrito por M. Gonzalez, Et. Al. [24]. Los precursores utilizados fueron cobre (II) nitrato trihidrato (Cu(NO₃)₂ * 3 H₂O), manganeso(II) nitrato tetrahidrato (Mn(NO₃)₂ * 4 H₂O), cerio(III) nitrato hexahidrato (Ce(NO₃)₃ * 6 H₂O), hierro(III) nitrato nonahidrato (Fe(NO₃)₃ * 9 H₂O) y níquel(II) nitrato hexahidrato (Ni(NO₃)₂ * 6 H₂O). Para el soporte fue utilizado alúmina pura (Al₂O₃).

Según las composiciones requeridas, se añadió los respectivos precursores al soporte, la solución generada fue agitada y el solvente fue evaporado a 80 °C a presión de vacío en un evaporador rotativo. Los sólidos obtenidos fueron secados durante 12 horas a 120 °C y luego calcinados mediante una rampa de calentamiento de 10 °C/min hasta 500 °C durante 4 horas.

3.2. Caracterización de catalizadores

Para conocer ciertas propiedades de los catalizadores utilizados en este trabajo, se utilizaron los siguientes métodos.

Difracción de rayos x (XRD), sirve para determinar las propiedades estructurales. Un haz de rayos X incide sobre una muestra cristalina y produce el fenómeno de difracción, el haz difractado contiene información sobre la posición y tipos de átomos con los que ha interactuado. El proceso de medición se realizó aplicando una radiación Cu K α (λ = 1,5406 Å), el paso de medición fue de 0,05° y se tomaron medidas de 10° a 90°.

Reducción programada por temperatura (H₂ – TPR), este proceso sirve para determinar el número de especies reducibles presentes en la superficie del catalizador y conocer la

temperatura de reducción de estas. El proceso consiste en hacer fluir un gas reductor (generalmente hidrógeno disuelto en un gas inerte) a través de la muestra, se programa una rampa de calentamiento y se establece un límite superior de temperatura. En esta interacción se analiza el consumo de hidrógeno del flujo de entrada para reducir la muestra, el cual varía en relación con la temperatura, esto manifiesta las especies reducibles y su temperatura de reducción.

3.3. Configuración del reactor

El reactor de plasma DBD se compone por dos tubos de cuarzo, el tubo exterior tiene un diámetro interior de 18 mm y el tubo interior tiene un diámetro exterior de 15 mm, dejando entre ellos un espacio de 1,5 mm, esto funciona como barrera dieléctrica. En las Figura 9 y Figura 10 se muestra con mayor detalle la configuración del reactor. Los electrodos utilizados fueron de malla de acero de 10 mm, el cátodo se situó alrededor del tubo exterior mientras que el ánodo dentro del tubo interior, ambos ubicados al centro del reactor. El plasma se generó aplicando un voltaje de 7,4 kV_p y alrededor de 54 kHz de frecuencia.

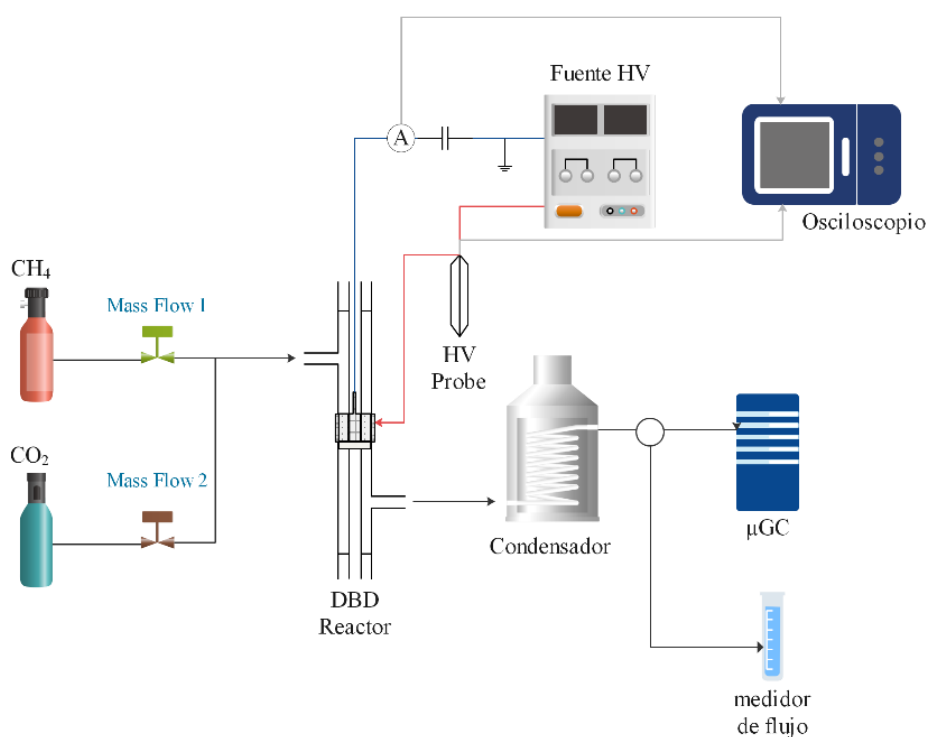


Figura 9: Esquema de la configuración del reactor.

Los catalizadores fueron soportados a la mitad de la altura del reactor utilizando como soporte lana de cuarzo. La cantidad de catalizador utilizada para cada experimentación fue de 300 mg.

En cuanto al flujo de alimentación al reactor, se utilizaron dos líneas de gases independientes una para CH₄ y otra para CO₂, los flujos de gases fueron controlados por medidores de flujo de

masa (mass flow meters, Bronkhorst). Se utilizó una relación molar 1:1 para CH_4 y CO_2 , el flujo total de alimentación fue 50 mL/min. La salida del reactor estuvo conectada a un condensador a 5 °C para eliminar la posible agua producida en la reacción. Luego el flujo se dirigió a una válvula de triple vía con el cual se derivaba el flujo a un caudalímetro de burbuja o hacia el micro cromatógrafo de gases (Varían 490 – GC).

Para medir los parámetros eléctricos se utilizó una sonda de alta tensión (high voltaje probe, Tektronix P6015A), la corriente fue medida mediante una bobina de Rogowski (Magnetlab). Los instrumentos estuvieron conectados a un osciloscopio (PicoScope), controlado con el software LabView. La potencia suministrada fue medida mediante el método de Lissajous, utilizando un condensador para medir indirectamente la corriente.

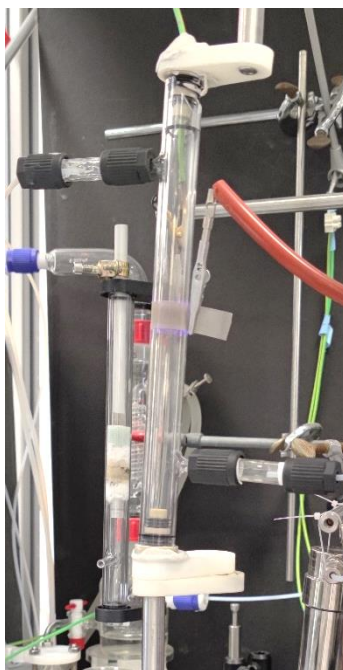


Figura 10: Reactor DBD utilizado en los experimentos.

3.4. Procedimiento experimental

Se realizaron experimentaciones con los 5 catalizados antes descritos y una experimentación sin catalizador para conocer la influencia de estos. Los parámetros establecidos para todas las experimentaciones realizadas en el presente fueron:

- Flujo de alimentación nominal al reactor de 50 mL/min de una mezcla CH_4 y CO_2 en relación molar 1:1.
- 300 mg de catalizador para cada experimento.

- Toma de muestras en micro – cromatógrafo cada 7 minutos, lo cual corresponde a un tiempo de muestreo y procesamiento de aproximadamente 2 minutos y un tiempo de espera de 5 minutos.
- Potencia eléctrica suministrada mediante plasma de 10 W – 30 W para todos los experimentos, con desplazamientos de 5 W.

Previo al inicio de cada experimento, el catalizador a utilizar fue reducido en un calentador tubular bajo un flujo de 80 mL/min de mezcla 95% Ar y 5% H₂, con una rampa de calentamiento de 7,5 °C/min hasta 300 °C durante 3 horas, luego de esto el catalizador se enfría dentro del calentador tubular hasta temperatura ambiente y se procede al montaje del reactor.

El catalizador fue soportado físicamente en el centro del reactor mediante lana de cuarzo, durante el montaje se introdujeron juntas tóricas entre el tubo interior y exterior para evitar fugas de gas durante la experimentación.

Luego de establecer el flujo de alimentación mediante los mass flow electrónicos, se procedió a realizar muestreos del flujo sin pasar por el reactor, esto para conocer la composición y flujo real. Durante las experimentaciones, se tomaron datos del flujo 2 veces por cada nivel de potencia.

Las fórmulas utilizadas para los diversos cálculos se detallan a continuación.

Conversión de CH₄ y CO₂:

$$XCH_4(\%) = \frac{CH_4 \text{ convertido (mmol/min)}}{CH_4 \text{ alimentado (mmol/min)}} * 100 \quad (1)$$

$$XCO_2(\%) = \frac{CO_2 \text{ convertido (mmol/min)}}{CO_2 \text{ alimentado (mmol/min)}} * 100 \quad (2)$$

Selectividad de H₂, CO y C₂H₆:

$$SH_2(\%) = \frac{H_2 \text{ producido (mmol/min)}}{2 * CH_4 \text{ convertido (mmol/min)}} * 100 \quad (3)$$

$$SCO(\%) = \frac{CO \text{ producido (mmol/min)}}{CH_4 \text{ convertido (mmol/min)} + CO_2 \text{ convertido (mmol/min)}} * 100 \quad (4)$$

$$SC_2H_6(\%) = \frac{2 * C_2H_6 \text{ producido (mmol/min)}}{CH_4 \text{ convertido (mmol/min)} + CO_2 \text{ convertido (mmol/min)}} * 100 \quad (5)$$

Eficiencia energética:

$$Ef(\text{mol/kJ}) = \frac{1000 * [CO_2 \text{ convertido} + CH_4 \text{ convertido}](\text{mmol/min})}{60 * \text{Potencia de descarga (W)}} \quad (6)$$

Balance de carbono:

$$BC (\%) = 100 * \frac{[CH_4]_{salida} + [CO_2]_{salida} + [CO]_{salida} + 2 * [C_2]_{salida}}{[CH_4]_{alimentado} + [CO_2]_{alimentado}} \quad (7)$$

3.5. Método Lissajous

El método Lissajous suele utilizarse para medir la potencia del plasma. La dificultad de conocer la potencia se debe a los picos de corriente en unidades de tiempo inferiores a milisegundos, lo cual se debe a las microdescargas del plasma.

Para aplicar este método se requiere utilizar de un capacitor conectado en serie con el reactor [25]. En la Figura 11 se muestra un ejemplo de la curva de Lissajous. El área bajo la curva de Lissajous representa la potencia del plasma, y es deducida por la siguiente ecuación.

$$P(W) = \frac{1}{T} \int_0^T V(t) * dQ(t), \text{ donde } Q(t) = C * V_c(t) \quad (8)$$

Adicionalmente la curva de Lissajous sirve para identificar otros parámetros importantes del reactor para aplicar otros métodos para calcular la potencia. Los puntos identificados en el grafico nos indican a → b descarga de plasma, b → c carga del capacitor, c → d descarga de plasma y d → a carga del capacitor.

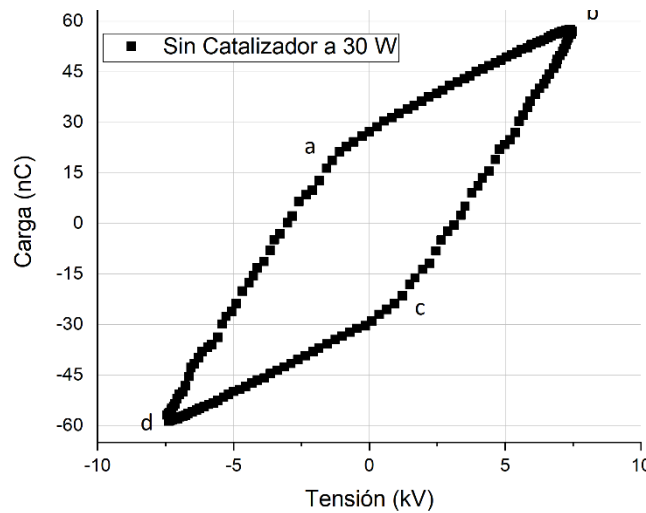


Figura 11: Curva de Lissajous del experimento sin catalizador a 30 W.

4. Resultados y Discusiones

4.1. Caracterización de catalizadores

Los catalizadores utilizados en el presente fueron sintetizados por el método impregnación húmeda incipiente y calcinados a 500 °C. La caracterización de estos se realizó mediante las técnicas XRD y H_2 – TPR.

Los resultados del análisis de difracción de rayos – X para muestras calcinadas se presentan en la Figura 12. Se puede observar que en todas las muestras se repite el patrón perteneciente a la alúmina. En el caso del catalizador Cu – Ce se identificó picos de CeO_2 presente alrededor de 30° y en catalizador Cu – Mn picos de MnO alrededor de 37°. El difractograma de los otros catalizadores mantienen el patrón del catalizador Cu. No hay evidencia mediante XRD de la existencia de óxidos mixtos con menor actividad catalítica. Debido a que los resultados mostrados son referidos a los catalizadores calcinados, no se detectan señales de metales.

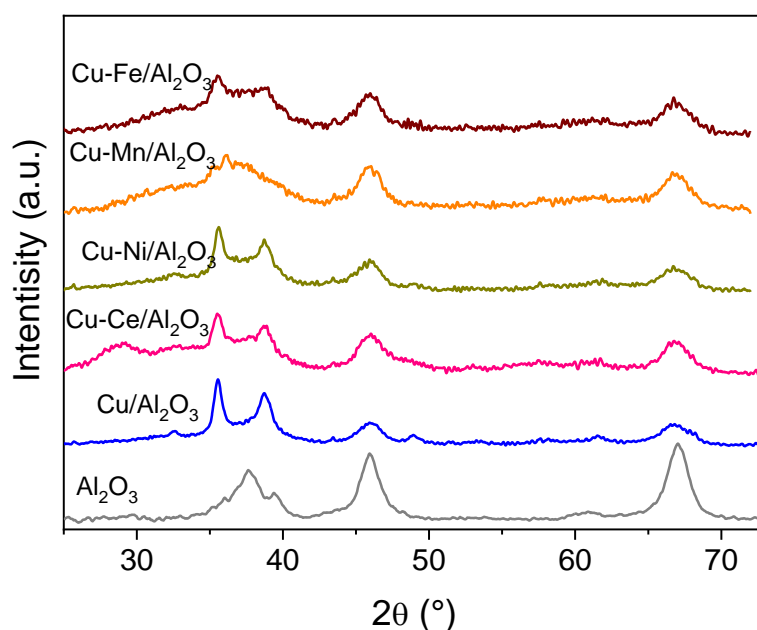


Figura 12: Difractograma de los catalizadores calcinados. Fuente: IREC

Los resultados de los ensayos H_2 – TPR se presentan en la Figura 13. Se observan picos de bajo 300 °C en todos los catalizadores, lo cual indica existencia de especies reducibles bajo esa temperatura. En el caso del catalizador Cu – Fe se identificó un pico alrededor de 400 °C atribuible a FeO. Tomando en cuenta los resultados, decidimos realizar la reducción de los catalizadores a 300 °C, temperatura a la cual los óxidos de Cu, Ni, Ce y Mn se reducirán a especies metálicas activas.

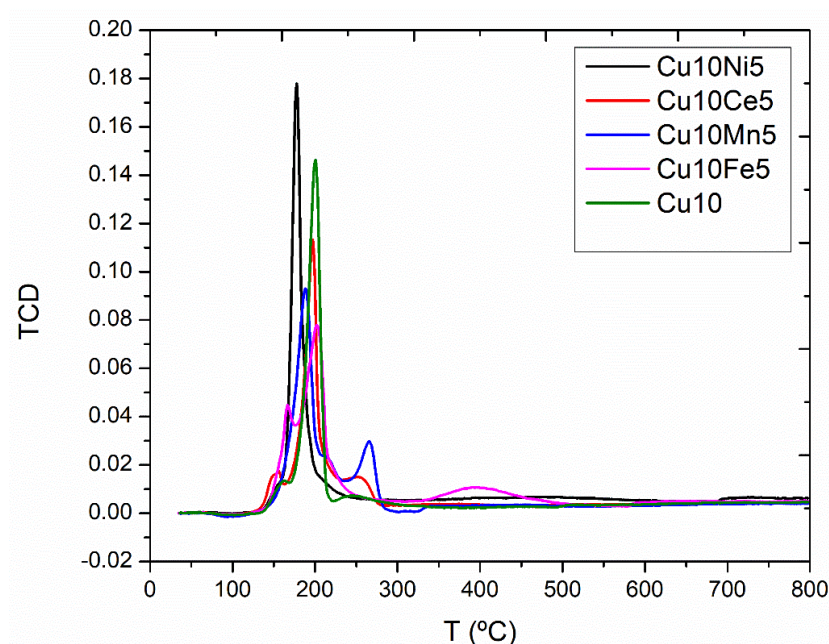


Figura 13: Resultados de H_2 – TPR realizado a los catalizadores. Fuente: IREC

4.2. Reformado seco de metano – Plasma catálisis

Los experimentos se realizaron a presión atmosférica, temperatura ambiente y suministro de potencia de 10 W – 30 W mediante plasma. Adicional a los 5 catalizadores mencionados anteriormente, se realizó un experimento sin catalizador, el cual nos permitió analizar la influencia del uso de catalizadores.

4.2.1. Conversión

En la Figura 14 se muestran los resultados para conversión de CH_4 . Sin uso de catalizador se logró una conversión máxima de 19,2% a 30 W, se obtuvieron mayores valores utilizando los catalizadores de Cu y Cu – Ce con 20,3% y 21,3% respectivamente. Se observó que para el rango de potencias 10 W – 20 W, el uso de los catalizadores propuestos no presentan mejora en la conversión de CH_4 , en referencia a los valores obtenidos sin catalizador. Los catalizadores Cu – Ni y Cu – Fe presentaron baja conversión de metano, 16,5% y 12,5% respectivamente, esto podría indicar que no son apropiados para reformado seco de metano, para definirlo es necesario conocer los valores de selectividad y eficiencia energética. En particular, el catalizador Cu – Fe presentó la menor conversión a lo largo de todo el rango estudiado. Se ha observado en anteriores estudios que el plasma puede lograr conversiones de CH_4 de 33% y de CO_2 de 22%, sin utilizar catalizadores [26].

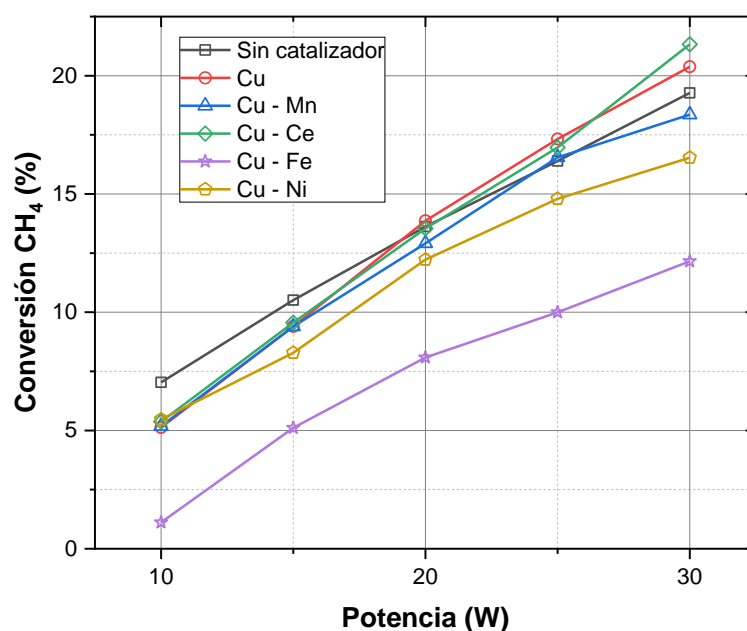


Figura 14: Resultados de conversión de metano.

En la Figura 15 se muestran los resultados para conversión de CO₂. Sin uso de catalizador se logró una conversión de 5,9% a 30 W, los catalizadores Cu y Cu – Mn presentaron mayor conversión a lo largo de todo el rango de potencia de plasma siendo 9,5 y 9,0% respectivamente a 30 W. Referente al catalizador Cu – Fe, no se evidenció conversión positiva de CO₂ hasta 30 W de potencia, es probable la existencia de especies reducibles en el catalizador que aportan oxígeno al CO producido y mantiene el CO₂ estable a la salida del reactor. A pesar de esto, se obtuvo concentración de CO a partir de 15W, lo cual confirma la existencia de oxígeno en el catalizador Cu – Fe y su aporte al recombinar en CO₂, los datos completos se muestran en el Anexo A.

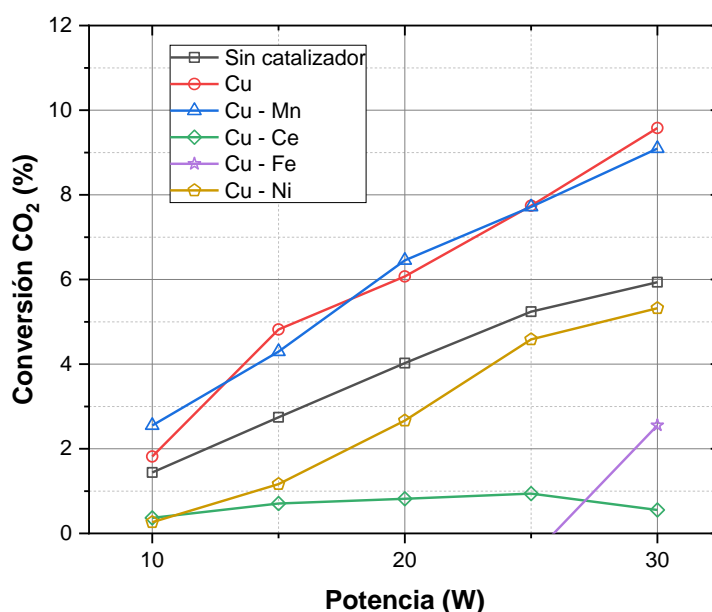


Figura 15: Resultados de conversión de dióxido de carbono.

La conversión de CH_4 fue mayor que la de CO_2 para cada experimento, esto también fue reportado en otros estudios [26] [27]. A pesar de obtener mayor conversión de CH_4 utilizando catalizadores Cu y Cu – Ce, solo es 1% – 2% mayor a la conversión obtenida sin uso de catalizador, una posible explicación a esto es que el tiempo de residencia del flujo dentro del reactor no varía significativamente.

4.2.2. Selectividad de productos

Los principales productos identificados por el micro – cromatógrafo fueron hasta 5,56% de H_2 , 6,81% de CO y 2,0% de C_2H_6 . Así mismo, se identificó etileno (C_2H_4) en concentraciones cercanas al error de medición del micro – cromatógrafo. Otros estudios han identificado hidrocarburos de C_2 – C_4 y alcoholes en los productos de la reacción [26].

En la Figura 16 se presentan los resultados para selectividad de H_2 . Como se muestra, los mayores valores para selectividad de H_2 se obtuvieron a 10 W, siendo 33,3% para Cu y 32,7% para Cu – Mn. Este último catalizador logró 30,1% de selectividad cuando la potencia del plasma es 30 W, al tener una curva de conversión de CH_4 muy próxima a la descrita por el ensayo sin catalizador y mayor selectividad para H_2 , podría producir mayor cantidad de hidrógeno. El catalizador Cu – Fe al tener las menores conversiones y la menor selectividad a partir de 15 W hasta 30 W, podemos indicar que es el menos favorable para producir hidrógeno bajo este método. El catalizador Cu presento mayor selectividad H_2 y conversión de CH_4 que el experimento sin catalizador, por lo cual se deduce que la producción de hidrógeno fue mayor que en el experimento sin catalizador. El catalizador Cu – Ni tuvo la mayor selectividad de H_2 a 30 W, pero la segunda menor conversión de CH_4 , su uso no incrementa la producción de H_2 .

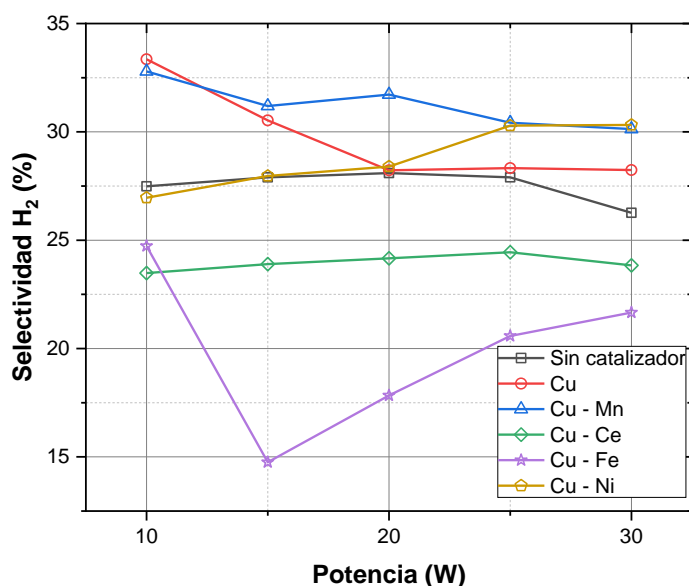


Figura 16: Resultados de selectividad para H_2 .

En la Figura 17 se presentan los resultados para selectividad de CO. Se obtuvo un comportamiento similar del catalizador Cu para la selectividad de H₂ y CO, teniendo un valor máximo a 10 W de 58,4% y 47,4% a 30 W. La selectividad para CO del catalizador Cu – Mn fue estable iniciando a 10 W con 45,8% y finalizando a 30 W con 44,4%. Los catalizadores antes mencionados tuvieron mayor selectividad para CO en comparación con el experimento sin catalizador, a lo largo del rango de potencia estudiado. Los valores obtenidos para el catalizador Cu – Fe son difíciles de calificar debido a la baja conversión de CO₂.

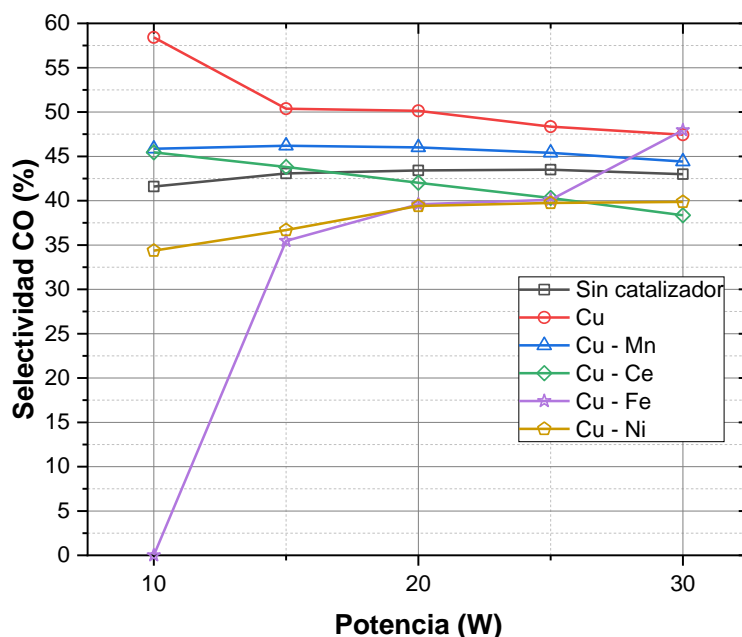


Figura 17: Resultados de selectividad para CO.

En la Figura 18 se presentan los resultados para selectividad de C₂H₆. A pesar de no ser una especie esperada en la producción de hidrógeno es posible su producción mediante la reacción $2 CH_4 \rightarrow C_2H_6 + H_2$, la cual es endotérmica y se puede lograr cuando existe conversión de CO₂ limitada. Se observa que el experimento sin catalizador logra 35,0% a 30 W, mientras que el catalizador Cu – Fe tuvo mayor selectividad para esta especie durante el rango 10 W – 25W y en 30 W tuvo una selectividad de 32,77%, esto explica la baja conversión de metano y baja selectividad para hidrógeno que tuvo. El etano tiene interés industrial, por lo cual se abre una vía de investigación para su producción o como subproducto del reformado seco de metano mediante plasma – catálisis.

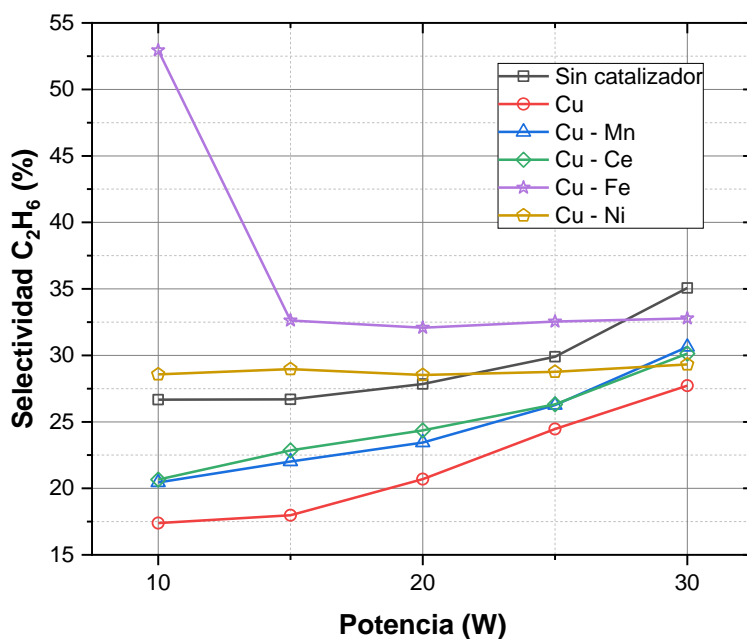


Figura 18: Resultados de selectividad para C_2H_6 .

4.2.3. Balance de carbono

El balance de carbono sirve para validar la pérdida de moles en el proceso, así como para tener referencia teórica de la formación de otras especies. Como se muestra en la Figura 19, en todos los casos fue superior a 96%. La proporción faltante para tener balance igual a 100% puede deberse a formación de carbón sólido dentro del reactor o formación de otras especies tales como hidrocarburos de $C_2 - C_4$ en muy bajas concentraciones por lo cual no fueron identificadas por el micro – cromatógrafo. Durante los experimentos se obtuvieron señales de C_2H_4 que fueron difíciles de consolidar debido a la baja concentración que representaba, en todos los casos inferior a 0,3%, valor muy cercado al límite de detección del micro – cromatógrafo, considerarlo podía generar errores en el tratamiento de la información. La formación de carbón sólido no fue comprobada físicamente, pero existen referencias bibliográficas de su comprobación como es el caso de Debjyoti Ray, Et. Al. [27].

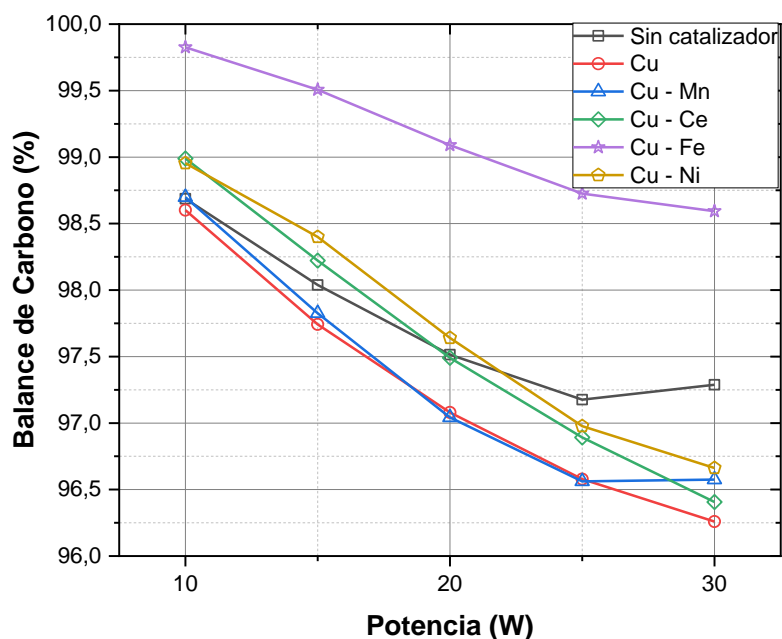


Figura 19: Balance de carbono de los experimentos.

4.2.4. Eficiencia energética

La eficiencia energética representada en la Figura 20 es referente a la eficiencia de la reacción, moles convertidos por unidad de energía suministrada. El catalizador de Cu presenta mayor eficiencia energética desde 20 W hasta 30 W, seguido del experimento sin catalizador. En el estudio realizado por J.A. Anderse, Et. Al. [26], se muestra un cuadro comparativo con eficiencias energéticas para DRM en reactores DBD.

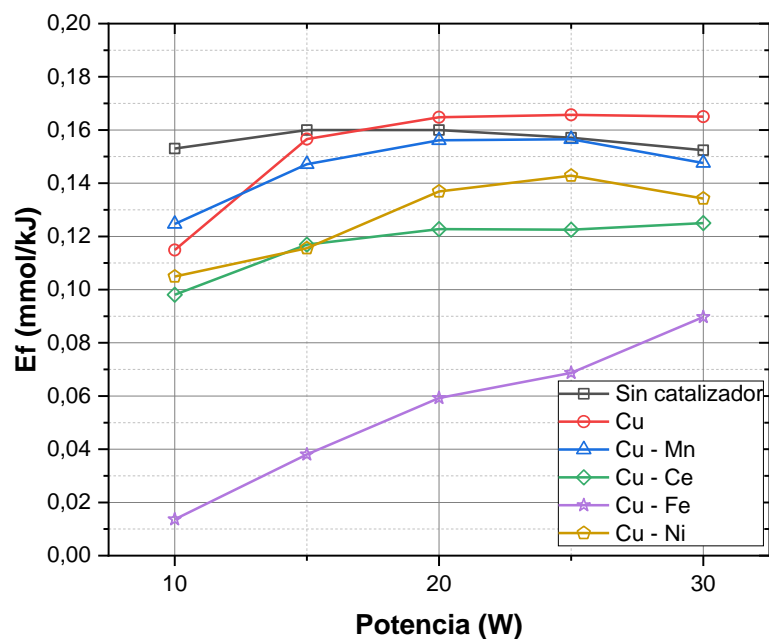


Figura 20: Eficiencia energética de los experimentos.

Haciendo uso de la Tabla 2, podemos indicar que es posible lograr importantes valores de conversión a mayor potencia de plasma, pero con valores similares de eficiencia energética. En el presente se trabajó a 30 W de potencia de plasma debido al límite máximo de la fuente eléctrica.

Tabla 2: Eficiencia energética en reactores DBD para DRM. Fuente:[26].

Catalizador	CH ₄ :CO ₂	Flujo alimentación (mL/min)	Potencia (W)	Conversión (%)		Eficiencia (mmol/kJ)
				CH ₄	CO ₂	
LaNiO ₃	1:1	50	160	64	55	0,14
Ninguno**	1:1	50	30	19,2	5,9	0,15
Cu ₁₀ /Al ₂ O ₃ **	1:1	50	30	20,3	9,5	0,16
LaNiO ₃ @SiO ₂	1:1	40	150	88	78	0,17
Ninguno	1:1	50	45	33	22	0,21
Ni-K/Al ₂ O ₃ *	3:2	50	16	32	23	0,67
Ni/Al ₂ O ₃	1:1	50	7,5	20	9,3	0,72
Ni-Mn/Al ₂ O ₃	1:1	30	2,1	28	12	2,2

*Calentamiento externo a 160 °C

** Resultados del presente informe

5. Conclusiones

En este trabajo se analizó la producción de hidrógeno mediante plasma – catálisis en un reactor de plasma DBD, logrando obtener hasta 5,56% de concentración de H₂ en el flujo de salida del reactor. Se analizó la influencia de cinco catalizadores y el comportamiento de la conversión, selectividad y eficiencia energética, en un rango de potencia de plasma de 10 W – 30W. Se concluye lo siguiente:

- Se obtiene mayor conversión de CH₄ y CO₂ a mayores potencias de plasma.
- Mediante el uso del catalizador Cu se produjo mayor cantidad de hidrógeno que en los otros experimentos, al mismo tiempo que logró la mayor eficiencia, por lo cual se consolida como el mejor catalizador de los cinco estudiados.
- El uso de catalizadores compuesto por dos metales no presentó mejoras destacables en los resultados de las experimentaciones.
- La influencia del uso de catalizadores es baja en cuanto a conversión de CH₄ y CO₂, siendo para el catalizador Cu mayor 1% y 3,6% respectivamente a los resultados obtenidos para el experimento sin catalizador.
- Los productos obtenidos en los experimentos fueron H₂, CO, C₂H₄ y C₂H₆, con tendencia a que CO presente mayor concentración que los otros productos a 30 W.

6. Recomendaciones

A partir de los resultados y conclusiones del presente, se recomienda para futuras experimentaciones lo siguiente:

- Analizar la influencia del volumen de descarga del plasma, aumentando el tamaño de los electrodos.
- Realizar estudios hasta 45 W de plasma para conocer el comportamiento de la eficiencia energética, así como las conversiones y selectividad.
- Analizar bajo microscopio los catalizadores utilizados, para identificar formación de carbón sólido en su superficie y cuantificarlo.
- Realizar experimentos con catalizador Cu durante periodos prolongados, aproximadamente 5 horas, a potencia estable para estimar durabilidad.
- Utilizar micro – cromatógrafos calibrados para detección de hidrocarburos $C_2 - C_4$.

7. Abstract

Large-scale electrical energy storage represents a challenge for technology, the production and use of hydrogen is considered as a possible solution. As a consequence of the objectives set by the European Union in the face of climate change, as well as the global interest in reducing greenhouse gas emissions, there is a need to investigate hydrogen production methods based on the use of renewable energy sources.

In this work a study has been carried out in dry reforming of methane (DRM) for hydrogen production by plasma catalysis, using a dielectric barrier discharge type reactor (DBD). The experiments were carried out in the range of 10-30 W of power applied at atmospheric pressure and room temperature. The results have been analyzed for experiments without the use of catalyst and using 5 catalysts Cu₁₀, Cu₁₀Mn₅, Cu₁₀Ce₅, Cu₁₀Fe₅ and Cu₁₀Ni₅, all supported in alumina (Al₂O₃). Nominal inflows were 50 mL / min, composed of methane and carbon dioxide in a 1: 1 molar ratio. The reaction monitoring parameters were CH₄ and CO₂ conversion, H₂, CO and C₂H₆ selectivity, energy efficiency and carbon balance.

The highest conversion of CH₄ was 21.3% and was achieved at 30 W of plasma power for the Cu-Ce catalyst. At the same power, the highest selectivity for hydrogen was 30.3% for the Cu catalyst. - Neither. The maximum energy efficiency was 0.165 mmol / kJ at 30 W plasma power for Cu catalyst, this value is slightly higher than that reported by other studies. The difference between the results obtained using catalysts and without the use of catalyst was not wide, an increase in the CH₄ conversion of up to 2% and the CO₂ conversion of up to 3.6% was evidenced.

Despite not being one of the expected products C₂H₆, a 2% concentration was identified at 30W of power using the Cu-Mn catalyst, relatively lower values (1.99%) were obtained using Cu catalyst and without catalyst. This may open a new avenue of research due to the industrial interest of ethane.

8. Referencias Bibliográficas

- [1] Comisión Europea. (2014, enero). Un marco estratégico en materia de clima y energía para el periodo 2020–2030.
<https://eur-lex.europa.eu/legal-content/ES/ALL/?uri=COM:2014:15:FIN>
- [2] Parlamento Europeo, Consejo de la Unión Europea. (2018, diciembre). Directiva (UE) 2018/2001 del Parlamento Europeo y del Consejo, de 11 de diciembre de 2018, relativa al fomento del uso de energía procedente de fuentes renovables.
<https://eur-lex.europa.eu/legal-content/ES/ALL/?uri=CELEX:32018L2001>
- [3] Parlamento Europeo, Consejo de la Unión Europea. (2018b, diciembre). Directiva (UE) 2018/2002 del Parlamento Europeo y del Consejo, de 11 de diciembre de 2018, por la que se modifica la Directiva 2012/27/UE relativa a la eficiencia energética.
<https://eur-lex.europa.eu/legal-content/ES/ALL/?uri=CELEX:32018L2002>
- [4] Morante, J. R., Andreu, T., García, G., Guilera, J., Tarancón, A., & Torrell, M. (2020). Hidrógeno Vector energético de una economía descarbonizada (2.a ed.). Fundación Naturgy.
- [5] IRENA (2019), Hydrogen: A renewable energy perspective, International Renewable Energy Agency, Abu Dhabi.
- [6] IEA (2019), The Future of Hydrogen, IEA, Paris.
<https://www.iea.org/reports/the-future-of-hydrogen>
- [7] IEA (2020), Outlook for biogas and biomethane: Prospects for organic growth, IEA, Paris
<https://www.iea.org/reports/outlook-for-biogas-and-biomethane-prospects-for-organic-growth>
- [8] Schyl, H. (2003). Sustainable gas enters the european gas distribution system.
<https://www.semanticscholar.org/paper/SUSTAINABLE-GAS-ENTERS-THE-EUROPEAN-GAS-SYSTEM-Schyl/3393118126b30936145957db4c4058358203f476>
- [9] Pham Minh, D., Siang, T. J., Vo, D.-V. N., Phan, T. S., Ridart, C., Nzihou, A., & Grouset, D. (2018). Hydrogen Production From Biogas Reforming: An Overview of Steam Reforming, Dry Reforming, Dual Reforming, and Tri-Reforming of Methane. Hydrogen Supply Chains, 111–166. doi:10.1016/b978-0-12-811197-0.00004-x
- [10] U.S. Department of Energy’s Office of Energy Efficiency and Renewable Energy, Hydrogen Production: Natural Gas Reforming, (n.d.).

- [11] Bhat, S. A., & Sadhukhan, J. (2009). Process intensification aspects for steam methane reforming: An overview. *AIChE Journal*, 55(2), 408–422. doi:10.1002/aic.11687
- [12] Veziroglu T, Barbir F. (1998). *Hydrogen Energy Technologies Emerging Technology Series*. Vienna: United Nations Industrial Development Organization.
- [13] Pino, L., Recupero, V., Beninati, S., Shukla, A. K., Hegde, M. S., & Bera, P. (2002). Catalytic partial-oxidation of methane on a ceria-supported platinum catalyst for application in fuel cell electric vehicles. *Applied Catalysis A: General*, 225(1–2), 63–75. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(01\)00734-7](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(01)00734-7)
- [14] Saravanan, P., Khan, M. R., Yee, C. S., & Vo, D. V. N. (2020). An overview of water electrolysis technologies for the production of hydrogen. *New Dimensions in Production and Utilization of Hydrogen*, 161–190. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-819553-6.00007-6>
- [15] Lehner, M., Tichler, R., Steinmüller, H., & Koppe, M. (2014). *Power-to-Gas: Technology and Business Models*. Springer Publishing.
- [16] Sapountzi, F.M., Gracia, J.M., Weststrate, C.J., Fredriksson, H.O.A., Niemantsverdriet, J.W., 2017. Electrocatalysts for the generation of hydrogen, oxygen and synthesis gas. *Prog. Energy Combust. Sci.* 58, 135.
- [17] X. Zheng, S. Tan, L. Dong, S. Li, H. Chen, LaNiO₃@SiO₂ core-shell nano-particles for the dry reforming of CH₄ in the dielectric barrier discharge plasma, *Int. J. Hydrogen Energy*. 39 (2014) 11360–11367, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.05.083>.
- [18] A. Demirbas, *Methane Gas Hydrate – Green Energy and Technology*, Springer London, 2010 doi:10.1007/978-1-84882-872-8.
- [19] Y.H. Hu, E. Ruckenstein, Catalytic conversion of methane to synthesis gas by partial oxidation and CO₂ reforming, *Adv. Catal.* 48 (2004) 297–345, [https://doi.org/10.1016/S0360-0564\(04\)48004-3](https://doi.org/10.1016/S0360-0564(04)48004-3).
- [20] R. Snoeckx, A. Bogaerts, Plasma technology - a novel solution for CO₂ conversion? *Chem. Soc. Rev.* 46 (2017) 5805–5863, <https://doi.org/10.1039/c6cs00066e>.
- [21] Wong, C. S., & Mongkolnarin, R. (2016). *Elements of Plasma Technology*. Springer Publishing.
- [22] Mey Serrano, R. (2019). Temperature effect on dbd plasma-catalysis for co₂ conversion to synthetic natural gas report – economic analysis.
- [23] Puliyalil, H. et al. (2018). A review of plasma-assisted catalytic conversion of gaseous carbon dioxide and methane into value-added platform chemicals and fuels. A: *RSC Advances*. 2018, Vol. 8, núm. 48, p. 27481-27508. ISSN 20462069. DOI 10.1039/c8ra03146k.

- [24] González-Castaño, M., de Miguel, J. N., Penkova, A., Centeno, M., Odriozola, J., & Arellano-Garcia, H. (2021). Ni/YMnO₃ perovskite catalyst for CO₂ methanation. *Applied Materials Today*, 23, 101055. <https://doi.org/10.1016/j.apmt.2021.101055>
- [25] Hołub, M. (2012). On the measurement of plasma power in atmospheric pressure DBD plasma reactors. *International Journal of Applied Electromagnetics and Mechanics*, 39(1–4), 81–87. <https://doi.org/10.3233/jae-2012-1446>.
- [26] Andersen, J., Christensen, J., Østberg, M., Bogaerts, A., & Jensen, A. (2020). Plasma-catalytic dry reforming of methane: Screening of catalytic materials in a coaxial packed-bed DBD reactor. *Chemical Engineering Journal*, 397, 125519. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.125519>
- [27] Ray, D., Nepak, D., Janampelli, S., Goshal, P., & Subrahmanyam, C. (2019). Dry Reforming of Methane in DBD Plasma over Ni-Based Catalysts: Influence of Process Conditions and Support on Performance and Durability. *Energy Technology*, 7(4), 1801008. <https://doi.org/10.1002/ente.201801008>

Anexo A: Resultados de experimentos

Tabla 3: Resultados experimento sin catalizador. Flujo inicial 49,71 mL/min

P(W)	Concentración (%)					mL/min					Conversión (%)		Selectividad (%)			Ef (mmol/kJ)	BC
	CH4	CO2	H2	CO	C2H6	CH4	CO2	H2	CO	C2H6	X CH4	X CO2	S H2	S CO	S C2H6		
10	40,62	46,26	1,69	1,56	0,50	22,28	25,37	0,92	0,85	0,27	7,03	1,44	27,48	41,60	26,66	0,153	98,68
15	39,37	45,96	2,58	2,55	0,79	21,44	25,03	1,40	1,38	0,43	10,50	2,74	27,90	43,07	26,68	0,160	98,03
20	38,03	45,39	3,37	3,43	1,10	20,70	24,70	1,83	1,86	0,59	13,62	4,02	28,09	43,41	27,84	0,160	97,51
25	36,82	44,83	4,03	4,22	1,45	20,03	24,39	2,19	2,29	0,78	16,39	5,23	27,90	43,50	29,89	0,157	97,17
30	35,73	44,72	4,48	4,88	1,99	19,34	24,21	2,42	2,64	1,07	19,26	5,93	26,26	42,99	35,06	0,152	97,28

Tabla 4: Resultados experimento Cu10/Al₂O₃. Flujo inicial 44,25 mL/min

P(W)	Concentración (%)					mL/min					Conversión (%)		Selectividad (%)			Ef (mmol/kJ)	BC (%)
	CH4	CO2	H2	CO	C2H6	CH4	CO2	H2	CO	C2H6	X CH4	X CO2	S H2	S CO	S C2H6		
10	44,00	44,55	1,57	1,85	0,28	21,11	21,36	0,75	0,88	0,13	5,12	1,81	33,35	58,41	17,38	0,115	98,60
15	42,88	44,07	2,72	3,37	0,60	20,26	20,82	1,28	1,59	0,28	9,39	4,82	30,53	50,37	17,98	0,157	97,74
20	41,00	43,73	3,73	4,73	0,98	19,26	20,55	1,75	2,22	0,45	13,86	6,07	28,22	50,13	20,68	0,165	97,07
25	39,63	43,25	4,71	5,77	1,46	18,49	20,18	2,19	2,69	0,68	17,32	7,74	28,32	48,34	24,45	0,166	96,57
30	38,39	42,65	5,56	6,81	1,99	17,80	19,78	2,57	3,15	0,92	20,38	9,57	28,23	47,43	27,72	0,165	96,25

Tabla 5: Resultados experimento Cu10Mn5/Al₂O₃. Flujo inicial 43,36 mL/min

P(W)	Concentración (%)					mL/min					Conversión (%)		Selectividad (%)			Ef (mmol/kJ)	BC
	CH ₄	CO ₂	H ₂	CO	C ₂ H ₆	CH ₄	CO ₂	H ₂	CO	C ₂ H ₆	X CH ₄	X CO ₂	S H ₂	S CO	S C ₂ H ₆		
10	44,38	45,69	1,59	1,66	0,37	20,53	21,14	0,73	0,76	0,17	5,18	2,55	32,78	45,85	20,44	0,125	98,69
15	42,67	45,15	2,76	2,98	0,71	19,62	20,76	1,26	1,37	0,32	9,39	4,29	31,19	46,20	22,01	0,147	97,82
20	41,04	44,16	3,86	4,20	1,07	18,86	20,29	1,77	1,93	0,49	12,91	6,45	31,72	46,00	23,43	0,156	97,04
25	39,53	43,79	4,77	5,22	1,51	18,07	20,02	2,18	2,38	0,69	16,54	7,71	30,42	45,39	26,26	0,157	96,56
30	38,82	43,30	5,26	5,80	2,00	17,68	19,72	2,39	2,64	0,91	18,35	9,09	30,13	44,41	30,62	0,148	96,57

Tabla 6: Resultados experimento Cu10Ce5/Al₂O₃. Flujo inicial 44,21 mL/min

P(W)	Concentración (%)					mL/min					Conversión (%)		Selectividad (%)			Ef (mmol/kJ)	BC
	CH ₄	CO ₂	H ₂	CO	C ₂ H ₆	CH ₄	CO ₂	H ₂	CO	C ₂ H ₆	X CH ₄	X CO ₂	S H ₂	S CO	S C ₂ H ₆		
10	40,12	38,63	1,07	1,10	0,25	21,85	21,04	0,58	0,59	0,13	5,37	0,36	23,48	45,45	20,66	0,098	98,98
15	37,20	37,35	1,88	1,84	0,48	20,88	20,96	1,05	1,03	0,26	9,56	0,70	23,89	43,81	22,85	0,117	98,22
20	35,27	37,00	2,67	2,45	0,71	19,96	20,94	1,51	1,38	0,40	13,54	0,81	24,16	42,02	24,35	0,123	97,49
25	33,63	36,69	3,36	2,91	0,95	19,17	20,91	1,91	1,65	0,54	16,96	0,94	24,44	40,30	26,31	0,123	96,89
30	31,10	35,95	4,02	3,31	1,30	18,16	21,00	2,34	1,93	0,75	21,32	0,55	23,84	38,35	30,12	0,125	96,40

Tabla 7: Resultados experimento Cu10Fe5/Al₂O₃. Flujo inicial 49,55 mL/min

P(W)	Concentración (%)					mL/min					Conversión (%)		Selectividad (%)			Ef (mmol/kJ)	BC
	CH ₄	CO ₂	H ₂	CO	C ₂ H ₆	CH ₄	CO ₂	H ₂	CO	C ₂ H ₆	X CH ₄	X CO ₂	S H ₂	S CO	S C ₂ H ₆		
10	44,92	46,61	0,25	0,00	0,09	24,22	25,13	0,13	0,00	0,04	1,11	-0,35	24,72	0,00	52,94	0,014	99,82
15	42,75	46,96	0,68	0,50	0,23	23,24	25,53	0,37	0,27	0,12	5,11	-1,94	14,75	35,46	32,62	0,038	99,50
20	41,43	46,80	1,30	1,16	0,47	22,51	25,43	0,70	0,63	0,25	8,08	-1,55	17,83	39,59	32,08	0,059	99,08
25	40,49	46,25	1,85	1,70	0,69	22,05	25,18	1,00	0,92	0,37	9,99	-0,55	20,57	40,09	32,54	0,069	98,72
30	39,20	44,46	2,35	3,16	1,08	21,52	24,40	1,29	1,73	0,59	12,15	2,55	21,66	47,95	32,77	0,090	98,59

Tabla 8: Resultados experimento Cu10Ni5/Al₂O₃. Flujo inicial 49,99 mL/min

P(W)	Concentración (%)					mL/min					Conversión (%)		Selectividad (%)			Ef (mmol/kJ)	BC
	CH ₄	CO ₂	H ₂	CO	C ₂ H ₆	CH ₄	CO ₂	H ₂	CO	C ₂ H ₆	X CH ₄	X CO ₂	S H ₂	S CO	S C ₂ H ₆		
10	42,62	46,58	1,33	0,89	0,37	23,21	25,36	0,72	0,48	0,20	5,47	0,26	26,95	34,36	28,57	0,105	98,95
15	41,37	46,18	2,09	1,57	0,62	22,51	25,13	1,13	0,85	0,33	8,28	1,16	27,96	36,68	28,97	0,116	98,39
20	39,83	45,75	3,15	2,68	0,97	21,55	24,75	1,70	1,45	0,52	12,22	2,66	28,39	39,41	28,52	0,137	97,64
25	38,49	44,65	4,05	3,51	1,27	20,92	24,26	2,20	1,90	0,69	14,79	4,58	30,29	39,75	28,76	0,143	96,97
30	37,71	44,31	4,53	3,97	1,46	20,49	24,08	2,46	2,15	0,79	16,53	5,32	30,32	39,85	29,31	0,134	96,66